

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

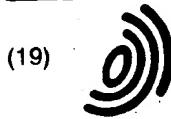
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
**Image Problem Mailbox.**



(19)

Eur päisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 120 103 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
01.08.2001 Bulletin 2001/31

(51) Int Cl.7: A61K 7/06

(21) Numéro de dépôt: 00403529.1

(22) Date de dépôt: 14.12.2000

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 13.01.2000 FR 0000409

(71) Demandeur: L'OREAL  
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:  
• Douin, Véronique  
75017 Paris (FR)  
• Chesneau, Laurent  
92300 Levallois Perret (FR)  
• Descoster, Sandrine  
95210 Saint Gratien (FR)

(74) Mandataire: Le Blainvaux Bellegarde, Françoise  
L'OREAL-DPI  
6 rue Bertrand Sincholle  
92585 Clichy Cedex (FR)

### (54) Compositions cosmétiques contenant un amidon amphotère et un agent conditionneur cationique et leurs utilisations

(57) L'invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un amidon amphotère particulier et au moins un agent conditionneur cationique choisi parmi les tensioactifs sels d'ammonium quaternaires, les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium, les polymères cationiques

contenant des groupements ammonium quaternaires dans la chaîne principale et les silicones cationiques.

Cette association apporte de bonnes propriétés cos rhétiques : lissage, légèreté, souplesse.

Ces compositions sont utilisées notamment pour le lavage et/ou le conditionnement des matières kératiniques telles que les cheveux ou la peau.

EP 1 120 103 A1

## D scripti n

[0001] La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un agent conditionneur cationique particulier et au moins un amidon amphotère particulier.

[0002] Il est bien connu que des cheveux qui ont été sensibilisés (i.e. abîmés et/ou fragilisés) à des degrés divers sous l'action d'agents atmosphériques ou sous l'action de traitements mécaniques ou chimiques, tels que des colorations, des décolorations et/ou des permanentes, sont souvent difficiles à démêler et à coiffer, et manquent de douceur.

[0003] On a déjà préconisé dans les compositions pour le lavage ou le soin des matières kératiniques telles que les cheveux l'utilisation d'agents conditionneurs, notamment des polymères cationiques ou des silicones, pour faciliter le démêlage des cheveux et pour leur communiquer douceur et souplesse. Cependant, les avantages cosmétiques mentionnés ci-avant s'accompagnent malheureusement également, sur cheveux séchés, de certains effets cosmétiques jugés indésirables, à savoir un alourdissement de la coiffure (manque de légèreté du cheveu), un manque de lissage (cheveu non homogène de la racine à la pointe).

[0004] En outre, l'usage des polymères cationiques dans ce but présente divers inconvénients.

En raison de leur forte affinité pour les cheveux, certains de ces polymères se déposent de façon importante lors d'utilisations répétées, et conduisent à des effets indésirables tel qu'un toucher désagréable, chargé, un alourdissement des cheveux, et une adhésion interfibres affectant le coiffage. Ces inconvénients sont accentués dans le cas de cheveux fins, qui manquent de nervosité et de volume.

[0005] La demanderesse a maintenant découvert que l'association d'un amidon amphotère défini ci-dessous avec certains agents conditionneurs permet de remédier à ces inconvénients.

[0006] Ainsi, à la suite d'importantes recherches menées sur la question, il a maintenant été trouvé par la Demanderesse qu'en introduisant un amidon amphotère particulier dans les compositions en particulier capillaires de l'art antérieur à base d'agents conditionneurs, il est possible de limiter, voire supprimer, les problèmes généralement liés à l'emploi de telles compositions, à savoir en particulier l'alourdissement (toucher chargé lors d'applications répétées), le manque de lissage et de souplesse des cheveux, tout en conservant les autres propriétés cosmétiques avantageuses qui sont attachées aux compositions à base d'agents conditionneurs.

[0007] Par ailleurs, les compositions de l'invention appliquées sur la peau notamment sous forme de bain moussant ou de gel douche, apportent une amélioration de la douceur de la peau.

[0008] Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, a) au moins un amidon amphotère défini ci-dessous. et b) au moins un agent conditionneur cationique choisi parmi :

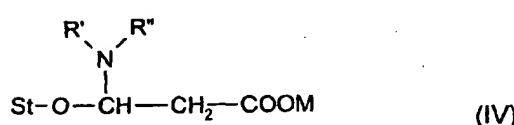
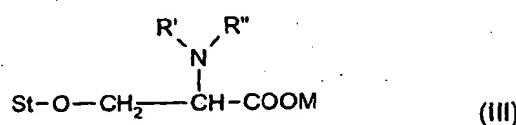
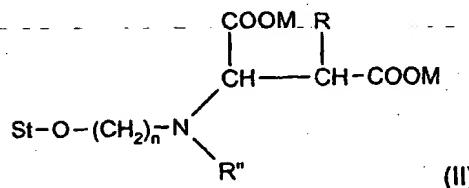
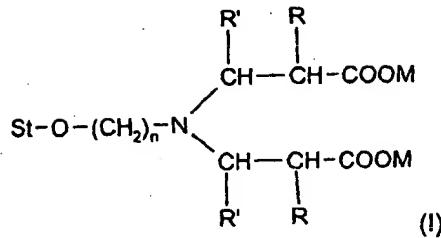
- les polymères de polyammonium quaternaires définis ci-dessous
- les silicones cationiques,
- les tensioactifs de type sels d'ammonium quaternaires, et
- les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium.

[0009] Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'un amidon amphotère défini ci-dessous dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique comprenant un agent conditionneur tel que défini ci-dessus.

[0010] Les différents objets de l'invention vont maintenant être détaillés. L'ensemble des significations et définitions des composés utilisés dans la présente invention données ci-dessous sont valables pour l'ensemble des objets de l'invention.

[0011] Dans le cadre de la présente demande, on entend par agent conditionneur tout agent ayant pour fonction l'amélioration des propriétés cosmétiques des cheveux, en particulier la douceur, le démêlage, le toucher, l'électricité statique.

[0012] Les compositions selon l'invention comprennent nécessairement un amidon amphotère choisi parmi les composés de formules suivantes :



formules dans lesquelles :

25 St-O représente une molécule d'amidon,  
 R, identique ou différent, représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  
 R', identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un groupement -COOH,  
 n est un entier égal à 2 ou 3,  
 40 M, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalinoterreux tels que Na, K, Li,  
 NH<sub>4</sub>, un ammonium quaternaire ou une amine organique,  
 R" représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

[0013] Ces composés sont notamment décrits dans les brevets US 5,455,340 et US 4,017,460 qui sont inclus à titre de référence.

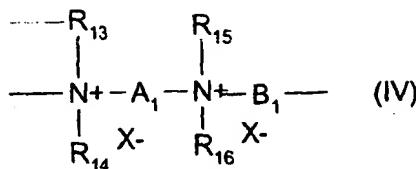
[0014] Les molécules d'amidons peuvent être issues de toutes les sources végétales d'amidon telles que notamment le maïs, la pomme de terre, l'avoine, le riz, le tapioca, le sorgho, l'orge ou le blé. On peut également utiliser les hydrolysats des amidons cités ci-dessus. L'amidon est de préférence issu de la pomme de terre.

[0015] On utilise particulièrement les amidons de formules (I) ou (II). On utilise plus particulièrement les amidons modifiés par de l'acide 2-chloroéthyl aminodipropionique, c'est à dire les amidons de formule (I) ou (II) dans lesquelles R, R', R" et M représentent un atome d'hydrogène et n est égal à 2.

[0016] Les amidons amphotères selon l'invention peuvent être utilisées dans les compositions conformes à l'invention dans des concentrations généralement comprises entre 0,01 et 10 %, et de préférence entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0017] Les polymères de polyammonium quaternaires sont choisis parmi :

55 (1) les polymères de diammonium quaternaires contenant des motifs récurrents répondant à la formule (IV) :



formule (IV) dans laquelle :

10  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$ , identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$ , ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$  représentent un radical alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou  $-\text{CO-O-R}_{17}\text{-D}$  ou  $-\text{CO-NH-R}_{17}\text{-D}$  où  $\text{R}_{17}$  est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

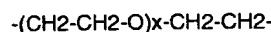
15  $\text{A}_1$  et  $\text{B}_1$  représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

20  $\text{X}^-$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;

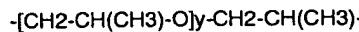
25  $\text{A}_1$ ,  $\text{R}_{13}$  et  $\text{R}_{15}$  peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si  $\text{A}_1$  désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,  $\text{B}_1$  peut également désigner un groupement  $(\text{CH}_2)_n\text{-CO-D-OC-(CH}_2)_n$ -

29 dans lequel D désigne :

30 a) un reste de glycol de formule :  $-\text{O-Z-O-}$ , où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



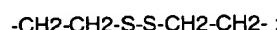
35



40 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;  
 c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-\text{NH-Y-NH-}$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

45



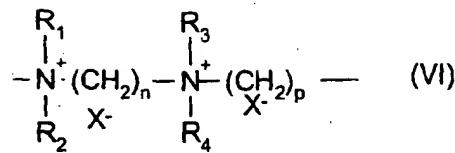
d) un groupement uréylène de formule :  $-\text{NH-CO-NH-}$  ;

50

De préférence,  $\text{X}^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000. Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

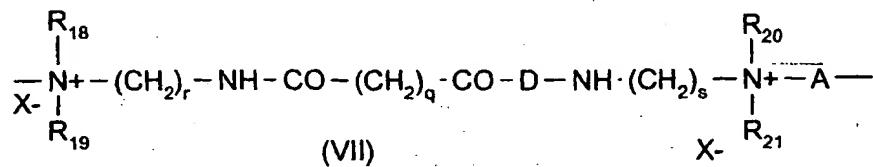
55 On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ,  $n$  et  $p$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

Un composé de formule (VI) particulièrement préféré est celui pour lequel  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , représentent un radical méthyle et  $n = 3$ ,  $p = 6$  et  $X = \text{Cl}$ , dénommé Hexadiméthrine chloride selon la nomenclature INCI (CTFA).

15 (2) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (VII):



25 formule dans laquelle :

**R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>,** identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ , où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub> ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène, r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34, X<sup>-</sup> désigne un anion d'un acide minéral ou organique tel qu'un halogénure, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_t\text{CO}-$  dans lequel t désigne un nombre égal à 4 ou à 7,

[0018] A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2-$ . De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

**[0020]** Selon l'invention, on désigne par silicone cationique toute silicone comportant au moins une amine primaire

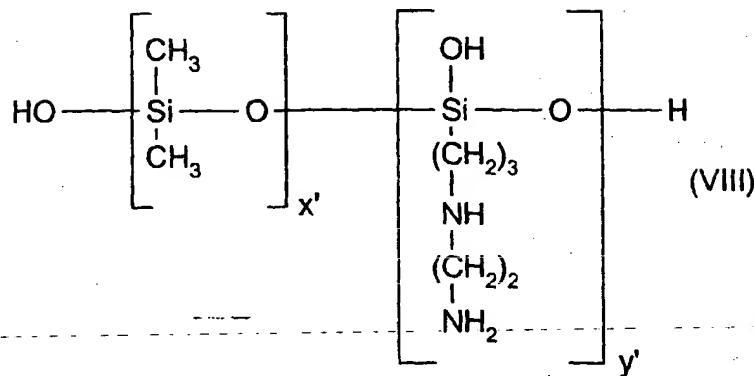
[020] Selon l'invention, on désigne par silicium cationique toute silicium comportant un groupement secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire. On peut ainsi citer :

(a) les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule :

45

50

55



dans laquelle  $x'$  et  $y'$  sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire moyen en poids est compris entre 5 000 et 500 000 environ;

(b) les silicones aminées répondant à la formule :



25

dans laquelle :

G est un atome d'hydrogène, ou un groupement phényle, OH, ou alkyle en  $C_1-C_8$ , par exemple méthyle, a désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0,

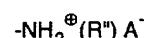
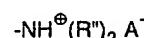
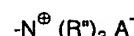
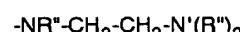
b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

30

m et n sont des nombres tels que la somme  $(n + m)$  peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

35

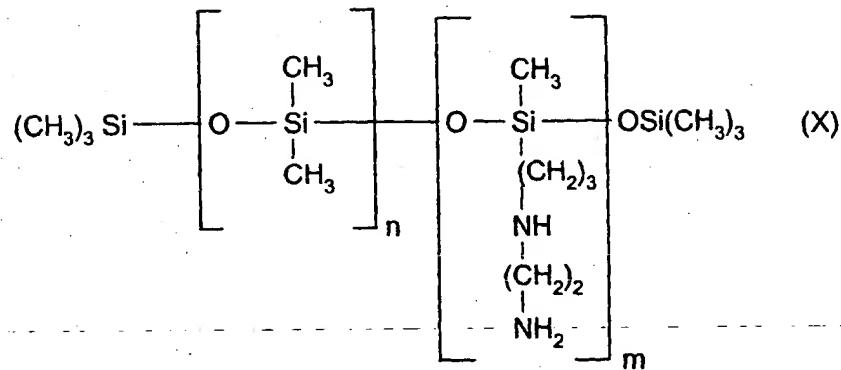
R' est un radical monovalent de formule  $-C_q H_{2q} L$  dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :



dans lesquels R'' peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et  $A^-$  représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

55

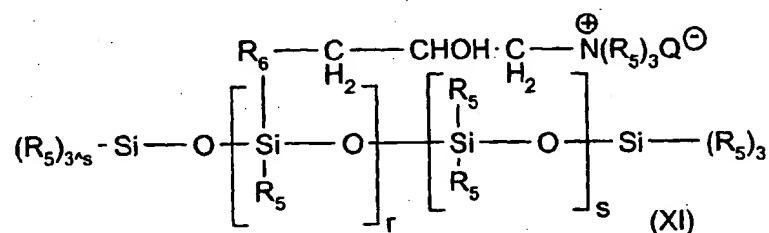
Un produit correspondant à cette définition est la silicone dénommée "triméthylsilylamodiméthicone", répondant à la formule :



dans laquelle n et m ont les significations données ci-dessus (cf formule IX).

De tels polymères sont décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-95238.

(c) les silicones aminées répondant à la formule :



30

dans laquelle :

$\text{R}_5$  représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , ou alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ , par exemple méthyle ;

$\text{R}_6$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , par exemple en  $\text{C}_1\text{-C}_8$  relié au Si par une liaison  $\text{SiC}$  ;

$\text{Q}^-$  est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique (acétate ...);

$r$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8 ;

$s$  représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

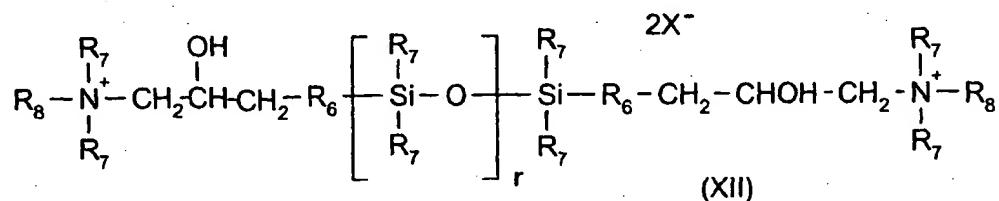
40

De tels silicones aminées sont décrites plus particulièrement dans le brevet US 4 185 087.

Une silicone entrant dans cette classe est la silicone commercialisée par la société Union Carbide sous la dénomination "Ucar Silicone ALE 56".

45

d) les silicones ammonium quaternaire de formule :



dans laquelle :

$R_7$ , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ , un radical alcényle en  $C_2-C_{18}$  ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone, par exemple méthyle ;

$R_6$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $C_{1-C_{18}}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $C_{1-C_{18}}$ , par exemple en  $C_1-C_8$  relié au Si par une liaison SiC;

R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, un radical -R<sub>6</sub>-NHCOR<sub>7</sub>;

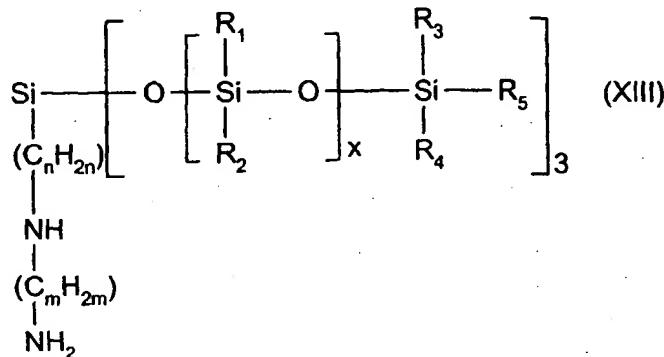
X<sup>-</sup> est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique (acétate...);

r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 200 et en particulier de 5 à 100 ;

Ces silicones sont par exemple décrites dans la demande EP-A-0530974.

Des silicones entrant dans cette classe sont les silicones commercialisées par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations ABIL QUAT 3270, ABIL QUAT 3272, ABIL QUAT 3474.

e) les silicones aminées de formule (XIII) :



dans laquelle :

- $R_1, R_2, R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un groupement phényle,
- $R_5$  désigne un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un groupement hydroxyle,
- $n$  est un entier variant de 1 à 5,
- $m$  est un entier variant de 1 à 5,

et dans laquelle x est choisi de manière telle que l'indice d'amine soit compris entre 0,01 et 1 meq/g.

[0021] Selon l'invention, les silicones aminées peuvent se présenter sous formes d'huile, de solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques, sous forme de dispersion ou d'émulsion.

Une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation sous forme d'émulsions en particulier sous forme de microémulsions ou de nanoémulsions.

[0022] On peut utiliser par exemple le produit commercialisé sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 929" par la Société Dow Corning qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique dérivés des acides gras du suif dénommé Tallowtrimonium(CTFA), en association avec un agent de surface non ionique connu sous la dénomination "Nonoxynol 10".

[0023] On peut également utiliser par exemple le produit commercialisé sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 939" par la Société Dow Corning qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique le chlorure de triméthyl cétyl ammonium en association avec un agent de surface non ionique le tridéceth-12.

**[0024]** Un autre produit commercial utilisable selon l'invention est le produit commercialisé sous la dénomination "Dow Corning Q2 7224" par la Société Dow Corning comportant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (X), un agent de surface non ionique de formule :  $C_8H_{17}C_6H_4-(OCH_2CH_2)_n-OH$  où  $n = 40$  dénommé encore octoxynol-40, un autre agent de surface non ionique de formule :  $C_{12}H_{25}-(OCH_2CH_2)_n-OH$  où  $n = 6$  encore dénommé isolaureth-6, et du glycol.

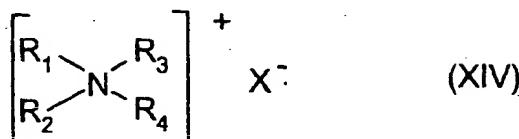
[0025] Les tensioactifs cationiques de type sels d'ammonium quaternaires selon l'invention sont généralement choi-

sis parmi :

A) les sels d'ammonium quaternaires de la formule générale (XIV) suivante :

5

10



dans laquelle X est un anion choisi dans le groupe des halogénures (chlorure, bromure ou iodure) ou alkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) sulfates plus particulièrement méthylsulfate, des phosphates, des alkyl-ou-alkylarylsulfonates, des anions dérivés d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate.

15

et

i) les radicaux R<sub>1</sub> à R<sub>3</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatic, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphaticques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphaticques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, alkylamide,

R<sub>4</sub> désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 16 à 30 atomes de carbone.

De préférence le tensioactif cationique est un sel (par exemple chlorure) de bhéényl triméthyl ammonium.

25

ii) les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatic, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphaticques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphaticques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, alkylamide et hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 4 atomes de carbone;

30

R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 12 à 30 atomes de carbone, ledit radical comprenant au moins une fonction ester ou amide.

R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont notamment choisis parmi les radicaux alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)amido alkyle(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)acétate ;

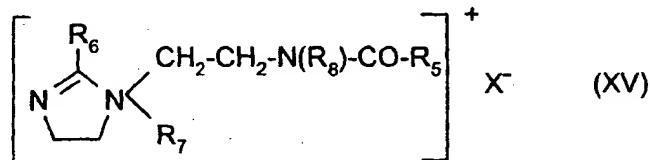
35

De préférence le tensioactif cationique est un sel (par exemple chlorure) de stéaramidopropyl diméthyl (myristylacétate) ammonium.

B) - les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium, comme par exemple celui de formule (XV) suivante :

40

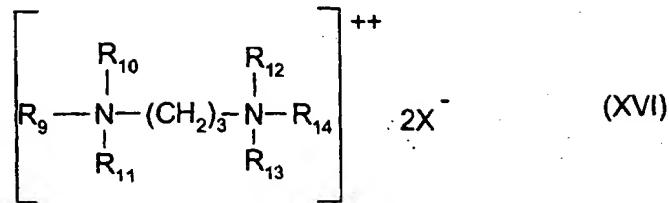
45



dans laquelle R<sub>5</sub> représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates. De préférence, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R<sub>7</sub> désigne méthyle, R<sub>8</sub> désigne hydrogène. Un tel produit est par exemple le Quaternium-27(CTFA 1997) ou le Quaternium-83 (CTFA 1997) commercialisés sous les dénominations "REWOQUAT" W 75, W90, W75PG, W75HPG par la société WITCO,

C) - les sels de diammonium quaternaire de formule (XVI) :

5

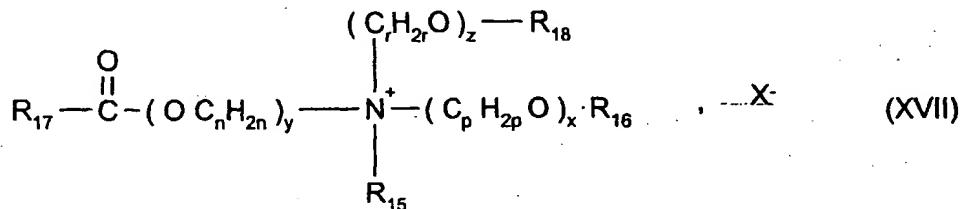


10 dans laquelle  $R_9$  désigne un radical aliphatic comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  et  $R_{14}$ , identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et  $X^-$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfatés. De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propanesuif diammonium.

15

D) - les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester de formule (XVII) suivante :

20



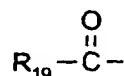
25

dans laquelle :

30

- $R_{15}$  est choisi parmi les radicaux alkyles en  $C_1-C_6$  et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en  $C_1-C_6$  ;
- $R_{16}$  est choisi parmi :
  - le radical

35

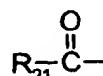


40

- les radicaux  $R_{20}$  hydrocarbonés en  $C_1-C_{22}$  linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,
- $R_{18}$  est choisi parmi :
  - le radical

45

50



55

- les radicaux  $R_{22}$  hydrocarbonés en  $C_1-C_6$  linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,
- $R_{17}$ ,  $R_{19}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en  $C_7-C_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
- $n$ ,  $p$  et  $r$ , identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;

- $y$  est un entier valant de 1 à 10 ;
- $x$  et  $z$ , identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;
- $X^-$  est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

5 sous réserve que la somme  $x + y + z$  vaut de 1 à 15, que lorsque  $x$  vaut 0 alors  $R_{16}$  désigne  $R_{20}$  et que lorsque  $z$  vaut 0 alors  $R_{18}$  désigne  $R_{22}$ .

[0026] On utilise plus particulièrement les sels d'ammonium de formule (XVII) dans laquelle :

10

- $R_{15}$  désigne un radical méthyle ou éthyle ;
- $x$  et  $y$  sont égaux à 1 ;
- $z$  est égal à 0 ou 1 ;
- $n, p$  et  $r$  sont égaux à 2 ;
- $R_{16}$  est choisi parmi :

15

- le radical



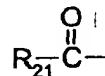
- les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en  $C_{14}$ - $C_{22}$  ;
- l'atome d'hydrogène ;

25

- $R_{17}, R_{19}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en  $C_7$ - $C_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
- $R_{18}$  est choisi parmi :

30

- le radical

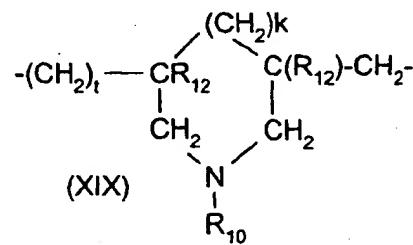
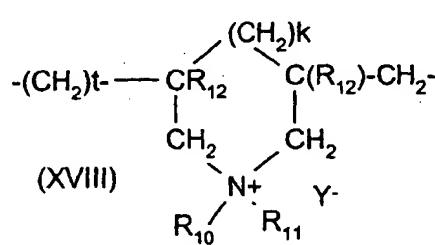


- l'atome d'hydrogène ;

[0027] De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DÉHYQUART par la société HENKEL, STEPANQUAT par la société STEPAN, NOXAMNIUM par la société CECA, REWOQUAT WE 18 par la société REWO-WITCO.

[0028] Parmi les sels d'ammonium quaternaire on préfère le chlorure de bêhenyltriméthylammonium, ou encore, le chlorure de stéaramidopropyltriméthyl (myristyl acétate) ammonium commercialisé sous la dénomination «CERAPHYL 70» par la société VAN DYK, le Quaternium-27 ou le Quaternium-83 commercialisés par la société WITCO.

[0029] 45 Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium sont choisis parmi les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (XVIII) ou (XIX) :



formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>12</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C1-C4) ou R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

[0030] R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0031] Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faibles masses moléculaires moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

[0032] Il est bien entendu possible de mettre en oeuvre des mélanges d'agents conditionneurs.

[0033] Selon l'invention, le ou les agents conditionneurs cationiques peuvent représenter de 0,001 % à 10 % en poids, de préférence de 0,01 % à 5% en poids et plus particulièrement de 0,1 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

[0034] Les compositions de l'invention peuvent en outre contenir avantageusement au moins un agent tensioactif qui est généralement présent en une quantité comprise entre 0,1% et 60% en poids environ, de préférence entre 3% et 40% et encore plus préférentiellement entre 5% et 30%, par rapport au poids total de la composition.

[0035] Cet agent tensioactif peut être choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, amphotères, non-ioniques, ou leurs mélanges.

[0036] Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

25 (i) Tensioactif(s) anionique(s) :

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, a-oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfoacétates ; les alkylétherphosphates ; les acylsarcosinates ; les acylséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs anioniques, on préfère utiliser selon l'invention les sels d'alkylsulfates et d'alkyléthersulfates et leurs mélanges.

45 (ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucre, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes

d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

5 (iii) Tensioactif(s) amphotère(s):

Les agents tensioactifs amphotères, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydro-solubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

10 [0037] Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous les dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et de structures :



dans laquelle : R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle dérivé d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>3</sub> désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>4</sub> un groupement carboxyméthyle ; et



25 dans laquelle :

B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>X'</sup>, C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H

30 R<sub>5</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>9</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub>, un radical alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un radical C<sub>17</sub> insaturé.

[0038] Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

35 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL C2M concentré par la société RHONE POULENC.

[0039] Dans les compositions conformes à l'invention, on peut utiliser des mélanges d'agents tensioactifs et en particulier des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et d'agents tensioactifs amphotères ou non ioniques. Un mélange particulièrement préféré est un mélange constitué d'au moins un agent tensioactif anionique et d'au moins un agent tensioactif amphotère.

[0040] On utilise alors de préférence un agent tensioactif anionique choisi parmi les alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>) sulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium, les alkyl (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>) éthersulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium oxyéthylénés à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, le cocoyl iséthionate de sodium et l'alphaoléfine(C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>) sulfonate de sodium et leurs mélange avec :

45

- soit un agent tensioactif amphotère tel que les dérivés d'amine dénommés disodiumcocoamphodipropionate ou sodiumcocoamphopropionate commercialisés notamment par la société RHONE POULENC sous la dénomination commerciale "MIRANOL C2M CONC" en solution aqueuse à 38 % de matière active ou sous la dénomination MIRANOL C32;
- soit un agent tensioactif amphotère de type zwittérionique tel que les alkylbétaines en particulier la cocobétaine commercialisée sous la dénomination "DEHYTON AB 30" en solution aqueuse à 32 % de MA par la société HEN-KEL.

55 [0041] La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaisseurs (associatif ou non associatif), les parfums, les agents nacrants, les conservateurs, les filtres solaires siliconés ou non, les vitamines, les provitamines, les polymères cationiques autres que ceux de l'invention, amphotères, anioniques ou

non ioniques, les protéines, les hydrolysats de protéine, l'acide méthyl-18 eicosanoïque, les hydroxyacides, le panthéol, les silicones volatiles ou non volatiles, cycliques ou linéaires ou réticulés, modifiées ou non, et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique qui n'affecte pas les propriétés des compositions selon l'invention.

5 [0042] Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est déterminée facilement par l'homme du métier selon sa nature et sa fonction.

[0043] Les compositions selon l'invention présentent un pH final généralement compris entre 2 et 10. De préférence, ce pH est compris entre 3 et 6,5. L'ajustement du pH à la valeur désirée peut se faire classiquement par ajout d'une base (organique ou minérale) dans la composition, par exemple de l'ammoniaque ou une (poly)amine primaire, secondaire ou tertiaire comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropanolamine ou la propanediamine-1,3, ou encore par ajout d'un acide, de préférence un acide carboxylique tel que par exemple l'acide citrique.

10 [0044] Les compositions conformes à l'invention peuvent être plus particulièrement utilisées pour le lavage ou le traitement des matières kératiniques telles que les cheveux, la peau, les cils, les sourcils, les ongles, les lèvres, le cuir chevelu et plus particulièrement les cheveux.

15 [0045] Les compositions selon l'invention peuvent être des compositions d'après-shampooing à rincer ou non. Les compositions selon l'invention peuvent être des compositions détergentes telles que des shampoings, des gels-douche, des bains moussants et peuvent être également des démaquillants. Dans ce mode de réalisation de l'invention, les compositions comprennent une base lavante, généralement aqueuse.

20 [0046] Le ou les tensioactifs formant éventuellement la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphétères, non ioniques tels que définis ci-dessus.

[0047] La quantité et la qualité de la base lavante sont celles suffisantes pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant.

25 [0048] Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 50 % en poids, de préférence de 6 % à 35 % en poids, et encore plus préférentiellement de 8 % à 25 % en poids, du poids total de la composition finale.

[0049] L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que la peau ou les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les matières kératiniques une composition cosmétique telle que définie précédemment, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

30 [0050] Ainsi, ce procédé selon l'invention permet le maintien de la coiffure, le traitement, le soin ou le lavage ou le démaquillage de la peau, des cheveux ou de toute autre matière kératinique.

[0051] Les compositions de l'invention peuvent également se présenter sous forme de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à rincer, à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

35 [0052] Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de lotions aqueuses ou hydroalcooliques pour le soin de la peau et/ou des cheveux.

[0053] Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, d'émulsion, de lotion épaisse ou de mousse et être utilisées pour la peau, les ongles, les cils, les lèvres et plus particulièrement les cheveux.

40 [0054] Les compositions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompe ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour le traitement des cheveux.

[0055] Dans tout ce qui suit ou ce qui précède, les pourcentages exprimés sont en poids.

45 [0056] L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits.

Dans les exemples, MA signifie matière active.

[0057] Dans les exemples, les noms commerciaux ont les définitions suivantes :

50 EXEMPLE 1

[0058] On a réalisé un après-shampooing à rincer conforme à l'invention de composition suivante :

Composition	Invention A	B
Fécule de pomme de terre modifiée par l'acide 2-chloroéthyl aminodipropionique neutralisée par la soude, (Structure Solanace de NATIONAL STARCH)	1.5 g	1.5 g

(suite)

Composition	Invention A	B
5 Homopolymère de chlorure de diallyl diméthyl ammonium en solution aqueuse à 40% MA (MERQUAT 100 de CALGON)	0.5 g MA	
10 Polymère amphotère: Terpolymère de chlorure de diallyl diméthyl ammonium, d'acide acrylique et d'acrylamide en solution aqueuse à 40% MA (MERQUAT 3300 de CALGON)	-	0.5 g MA
Eau déminéralisée q.s.p.	100.0 g	100.0 g

[0059] On applique ces compositions sur des cheveux lavés et essorés. On laisse pauser pendant 2 minutes, puis on rince à l'eau.

15 Les cheveux traités avec la composition A selon l'invention sont plus lisses et plus souples à l'état mouillé et plus gonflant et plus légers à l'état séché que les cheveux traités avec la composition B.

## EXEMPLE 2

[0060] On a réalisé un après-shampooing à rincer conforme à l'invention de composition suivante :

- 20 - Fécule de pomme de terre modifiée par l'acide 2-chloroéthyl aminodipropionique neutralisée par la soude (Structure Solanace de NATIONAL STARCH) 1,5 g
- Mélange de myristate, palmitate et stéarate de myristyle, cétyle et stéaryl 0,5 g
- Amodiméthicone vendue en émulsion cationique à 35% de matière active (FLUID DC 939 de DOW CORNING) 1,4 g MA
- 25 - Chlorure de bénényl triméthyl ammonium en solution aqueuse à 80% de MA (GENAMIN KDMP de CLARIANT) 1,2 g MA
- Mélange d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique (50/50 en poids) 2,5 g
- Lauryldiméthicone copolyol à 91% de MA (Q2-5200 de DOW CORNING) 0,23 gMA
- 30 - Acide citrique 0,1 g
- Parfum, conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

[0061] Les cheveux traités avec la composition selon l'invention sont lisses et souples à l'état mouillé et gonflant et légers à l'état séché.

## EXEMPLE 3

[0062] On a réalisé un shampooing conforme à l'invention de composition suivante :

40	Lauryléthersulfate de sodium (C12/C14 à 70/30) à 2.2 moles d'oxyde d'éthylène Cocoyl bétaine en solution aqueuse à 32% M.A. Chlorure d'hydroxypropyl guar triméthyl ammonium, vendu sous la dénomination Jaguar C13S par la société RHODIA	15,5 g MA 3 g MA 0.1 g
45	Fécule de pomme de terre modifiée par l'acide 2-chloroéthyl aminodipropionique neutralisée par la soude (Structure Solanace de NATIONAL STARCH)	0.3 g
	Polydiméthylsiloxane de viscosité 60 000 cSt	2.7 g
	Amodiméthicone en émulsion cationique à 35% de MA (DC939 de DOW CORNING)	1,05 gMA
50	Mélange 1-(hexadécyloxy) 2-octadécanol / Alcool cétylique	2,5 g
	Monoisopropanolamide de coprah	0.5 g
	Conservateurs, parfum	q.s.
	Acide citrique q.s.	pH 5,5
55	Eau déminéralisée q.s.p.	100 g

[0063] On effectue un shampooing en appliquant environ 12 g de la composition sur des cheveux préalablement mouillés. On fait mousser le shampooing puis on rince abondamment à l'eau.

Les cheveux traités avec cette composition sont doux, légers et se démèlent facilement.

## EXEMPLE 4

[0064] On a réalisé un après-shampooing à rincer conforme à l'invention de composition suivante :

5 - Fécule de pomme de terre modifiée par l'acide 2-chloroéthyl aminodipropionique neutralisée par la soude (Structure Solanace de NATIONAL STARCH) 1 g

- Mélange de myristate, palmitate et stéarate de myristyle, cétyle et stéaryle 0,5 g

- Emulsion cationique à 67% MA de copolymère polydiméthylsiloxane à groupements alpha-oméga vinyle / polydiméthylsiloxane à groupements alpha-oméga hydrogéné (DC-1997 de DOW CORNING) 1,4 g MA

10 - Chlorure de btéhényle triméthyl ammonium en solution aqueuse à 80% de MA (GENAMIN KDMP de CLARIANT) 1,2 g MA

- Mélange d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique (50/50 en poids) 3 g

- Lauryldiméthiconécopolyl à 91% de MA (Q2-5200 de DOW CORNING) 0,23 g MA

15 - Acide citrique 0,1 g

- Parfum, conservateurs qs

- Eau qsp 100 g

## EXEMPLE 5

20 [0065] On a réalisé un après-shampooing à rincer conforme à l'invention de composition suivante :

- Fécule de pomme de terre modifiée par l'acide 2-chloroéthyl aminodipropionique neutralisée par la soude (Structure Solanace de NATIONAL STARCH) 1 g

- Cire de candelilla 0,3 g

25 - N-oléoyl dihydrosphingosine 0,1 g

- Triméthylsilyl amodiméthicone en émulsion non ionique à 20% MA 0,92 g MA

- Chlorure de btéhényle triméthyl ammonium en solution aqueuse à 80% de MA (GENAMIN KDMP de CLARIANT) 0,88 g MA

- Quaternium-87 à 75% MA dans le propylèneglycol (REWOQUAT PG 75 de REWO) 2,5 g MA

30 - Alcool stéarylique 1 g

- Monolaurate de sorbitane oxyéthyléné 0,3 g

- Hydrolysat de protéine de blé quaternisé 0,06 g

- Parfum, conservateurs qs

- Eau qsp 100 g

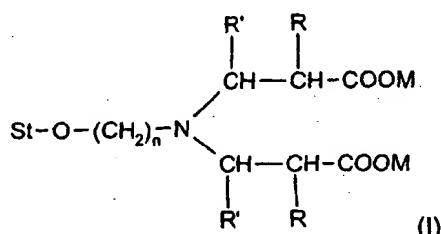
35

## Revendications

1. Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable,

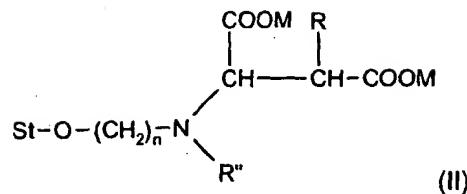
40

a) au moins un amidon amphotère choisi parmi les composés de formules (I) à (IV):



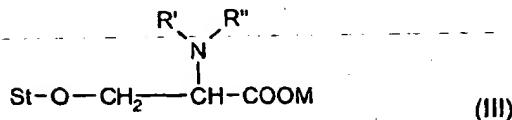
55

5

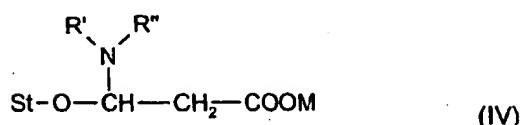


10

15



20



formules dans lesquelles :

25

St-O représente une molécule d'amidon,  
 R, identique ou différent, représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  
 R', identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un groupement -COOH,  
 n est un entier égal à 2 ou 3,  
 M, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalinotterreux, NH<sub>4</sub>, un ammonium quaternaire ou une amine organique,  
 R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone,

30

et b) au moins un agent conditionneur cationique choisi parmi :

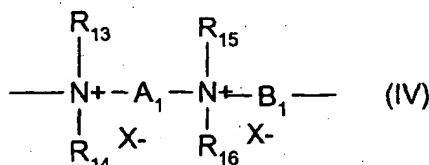
35

- les silicones cationiques,
- les tensioactifs de type sels d'ammonium quaternaires,
- les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium et
- les polymères de polyammonium quaternaires choisis parmi :

40

(1) les polymères de diammonium quaternaires contenant des motifs récurrents répondant à la formule (IV):

50



formule (IV) dans laquelle :

55

R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> représentent un radical alkyle

en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R<sub>17</sub>-D ou -CO-NH-R<sub>17</sub>-D où R<sub>17</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ; A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ; A1, R13 et R15 peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

dans lequel  $D$  désigne :

a) un reste de glycol de formule :  $-O-Z-O-$ , où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :

$$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_x\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$$

-[CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O]<sub>y</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-

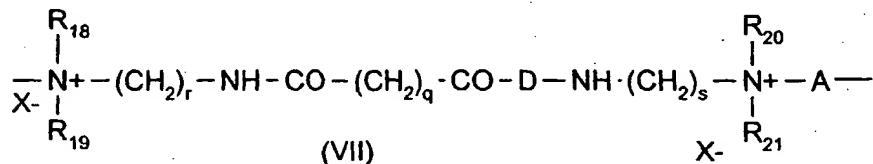
où  $x$  et  $y$  désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

- b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;
- c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-

d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH-;

(2) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (VII):



formule dans laquelle :

$R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ , où  $p$  est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$  ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34.

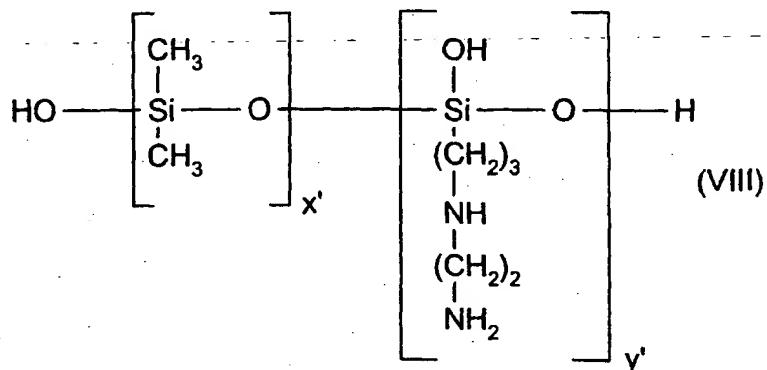
X- désigne un anion d'un acide minéral ou organique tel qu'un halogénure,

D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_t-\text{CO}-$  dans lequel  $t$  désigne un nombre égal à 4 ou à 7.

A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2-$ .

2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les amidons sont de formules (I) ou (II).
3. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que R, R', R'' représentent un atome d'hydrogène et n est égal à 2.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la silicone aminée est choisie parmi :

(a) les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule :



dans laquelle  $x'$  et  $y'$  sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire moyen en nombre est compris entre 5 000 et 500 000 ;

(b) les silicones aminées répondant à la formule :



dans laquelle :

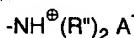
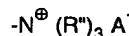
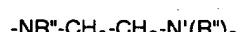
G est un atome d'hydrogène, ou un groupement phényle, OH, ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, par exemple méthyle, a désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0

b désigne 0 ou 1, et en particulier 1

m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000.

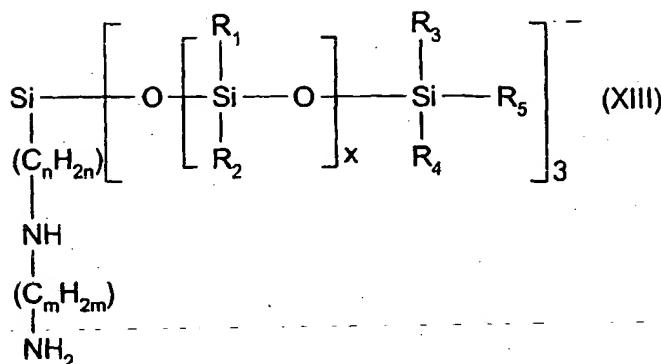
et il sont des nombres tels que la somme  $(n + m)$  peut valoir notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 :

R' est un radical monovalent de formule  $-C_qH_{2q}L$  dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :





5



10

dans laquelle :

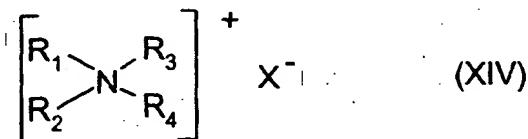
- $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  et  $\text{R}_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou un groupement phényle,
- $\text{R}_5$  désigne un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou un groupement hydroxyle,
- $n$  est un entier variant de 1 à 5,
- $m$  est un entier variant de 1 à 5,

et dans laquelle  $x$  est choisi de manière telle que l'indice d'amine soit compris entre 0,01 et 1 meq/g.

25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les tensioactifs de type sels d'ammonium quaternaires sont choisis parmi :

A) les sels d'ammonium quaternaires de la formule générale (XIV) suivante :

30



35

dans laquelle  $X$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures (chlorure, bromure ou iodure) ou alkyl ( $\text{C}_2\text{-C}_6$ )sulfates plus particulièrement méthylsulfate, des phosphates, des alkyl-ou-alkylarylsulfonates, des anions dérivés d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate, et

40

- i) les radicaux  $\text{R}_1$  à  $\text{R}_3$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatic, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphaticques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes,

45

- $\text{R}_4$  désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 16 à 30 atomes de carbone.

- ii) - les radicaux  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatic, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphaticques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphaticques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, alkylamide et hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 4 atomes de carbone;

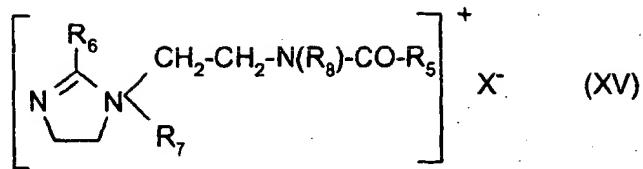
50

- $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 12 à 30 atomes de carbone, ledit radical comprenant au moins une fonction ester ou amide.

$\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  sont notamment choisis parmi les radicaux alkyl( $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$ )amido alkyle( $\text{C}_2\text{-C}_6$ ), alkyl( $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$ )acétate ;

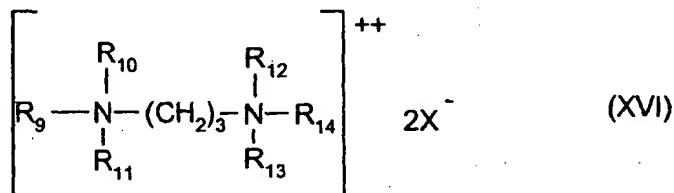
55

B) - les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium, comme par exemple celui de formule (XV) suivante :



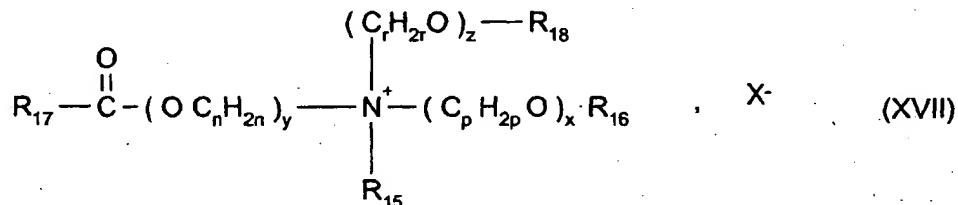
10 dans laquelle  $\text{R}_5$  représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du sulf,  $\text{R}_6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,  $\text{R}_7$  représente un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,  $\text{R}_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,  $\text{X}$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates.

15 C) - les sels de diammonium quaternaire de formule (XVI) :



25 dans laquelle  $\text{R}_9$  désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{13}$  et  $\text{R}_{14}$ , identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et  $\text{X}^-$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates.

30 D) - les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester de formule (XVII) suivante :



40 dans laquelle :

45

- $\text{R}_{15}$  est choisi parmi les radicaux alkyles en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ;
- $\text{R}_{16}$  est choisi parmi :
  - le radical



55

- les radicaux  $\text{R}_{20}$  hydrocarbonés en  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$  linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,
- $\text{R}_{18}$  est choisi parmi :

- le radical



- les radicaux  $\text{R}_{22}$  hydrocarbonés en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,

10

- $\text{R}_{17}$ ,  $\text{R}_{19}$  et  $\text{R}_{21}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en  $\text{C}_7\text{-C}_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
- $n$ ,  $p$  et  $r$ , identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;
- $y$  est un entier valant de 1 à 10 ;
- $x$  et  $z$ , identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;
- $\text{X}^-$  est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

sous réserve que la somme  $x + y + z$  vaut de 1 à 15, que lorsque  $x$  vaut 0 alors  $\text{R}_{16}$  désigne  $\text{R}_{20}$  et que lorsque  $z$  vaut 0 alors  $\text{R}_{18}$  désigne  $\text{R}_{22}$ .

20

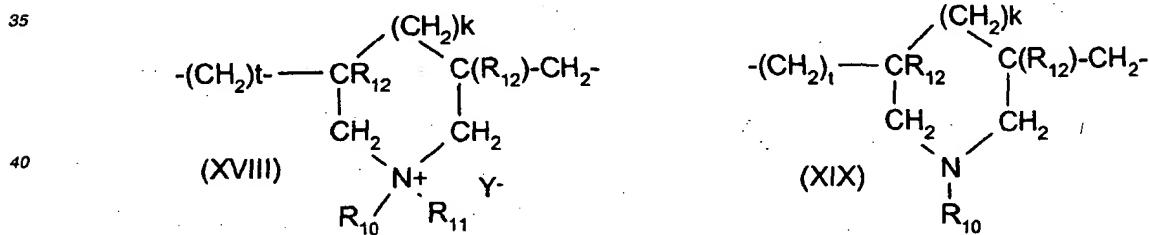
- Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les dits tensioactifs cationiques de formule (IV) sont choisis parmi ceux qui contiennent au moins deux chaînes grasses ayant de 8 à 30 atomes de carbone, ceux qui contiennent au moins une chaîne grasse ayant plus de 16 atomes de carbone et ceux qui contiennent au moins un radical aromatique.

25

- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit tensioactif cationique est choisi parmi les sels de bêhenyl triméthyl ammonium, les sels de stéaramidopropyl diméthyl (myristylacétate) ammonium, le Quaternium-27 ou le Quaternium-83.

30

- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium sont choisis parmi les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (XVIII) ou (XIX) :



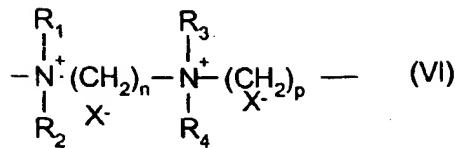
45

formules dans lesquelles  $k$  et  $t$  sont égaux à 0 ou 1, la somme  $k + t$  étant égale à 1 ;  $\text{R}_{12}$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$ , indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) ou  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$  peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ;  $\text{Y}^-$  est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

50

55

- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les polymères de diammonium quaternaires contenant des motifs récurrents répondant à la formule (VI) sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :



10 dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ,  $n$  et  $p$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $\text{X}^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

15 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que l'amidon amphotère est présent dans des concentrations comprises entre 0,01 et 10 %, et de préférence entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent conditionneur cationique est présent à une concentration comprise entre 0,001 % et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,01 % et 5 % en poids.

20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères et leurs mélanges.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le ou les agents tensioactifs sont présents à une concentration comprise entre 0,1% et 60% en poids, de préférence entre 3% et 40% en poids, et encore plus préférentiellement entre 5% et 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.

25 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un additif choisi parmi les épaississants, les parfums, les agents nacrants, les conservateurs, les filtres solaires siliconés ou non, les vitamines, les provitamines, les polymères cationiques, amphotères, anioniques ou non ioniques, les protéines, les hydrolysats de protéine, l'acide méthyl-18 eicosanoïque, les hydroxyacides, le panthénol, les silicones volatiles ou non volatiles, cycliques ou linéaires ou réticulés, modifiées ou non.

30 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 2 et 10.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 6,5.

40 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, d'après-shampooing à rincer ou non, de composition pour la permanente, le défrisage, la coloration ou la décoloration des cheveux, de composition à rincer à appliquer entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage, de gels-douche, de bains moussants et de démaquillants.

45 18. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes pour le lavage ou pour le soin des matières kératiniques.

19. Procédé de traitement des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 17, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 00 40 3529

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.)
X	EP 0 797 979 A (L'OREAL) 1 octobre 1997 (1997-10-01) * le document en entier * ---	1	A61K7/06
A	EP 0 689 829 A (NATIONAL STARCH AND CHEM. CORP.) 26 avril 1995 (1995-04-26) * revendication 1 *	1	
A	EP 0 948 960 A (NATIONAL STARCH AND CHEM. CORP.) 13 octobre 1999 (1999-10-13) * revendications 1,16 *	1	
A	National Starch: "Structure Solanace" (Online). Retrieved from the internet: <URL: http://www.nationalstarch.com/solan.htm> 23 Octobre 2000 XP002150732 * le document en entier * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	5 avril 2001	Glikman, J-F	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : amère-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 3529

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05-04-2001

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 797979	A	01-10-1997	FR 2747036 A AT 170739 T AU 704016 B AU 1773697 A BR 9700517 A CA 2201958 A CN 1172640 A DE 69700024 D DE 69700024 T ES 2124638 T JP 2941227 B JP 10036234 A KR 236859 B PL 319290 A RU 2132674 C	10-10-1997 15-09-1998 01-04-1999 11-12-1997 03-11-1998 05-10-1997 11-02-1998 15-10-1998 28-01-1999 01-02-1999 25-08-1999 10-02-1998 01-02-2000 13-10-1997 10-07-1999
EP 689829	A	03-01-1996	US 5482704 A CA 2152535 A,C DE 69514868 D DE 69514868 T JP 2582237 B JP 8040822 A	09-01-1996 29-12-1995 09-03-2000 15-06-2000 19-02-1997 13-02-1996
EP 948960	A	13-10-1999	AU 2367699 A CN 1246328 A JP 11322552 A NO 991661 A SG 73633 A	21-10-1999 08-03-2000 24-11-1999 11-10-1999 20-06-2000

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82